

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003810

International filing date: 28 February 2005 (28.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-062044
Filing date: 05 March 2004 (05.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2004年 3月 5日
Date of Application:

出願番号 特願2004-062044
Application Number:

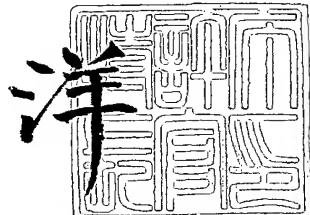
[ST. 10/C] : [JP2004-062044]

出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
Applicant(s): 株式会社R E O研究所

2005年 3月 31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 RE00401
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01F 3/06
 C02F 1/36
 C02F 1/46

【発明者】
【住所又は居所】 宮城県桃生郡矢本町大曲字下台 128-152 株式会社 R E O
【氏名】 千葉 金夫

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市小野川 16-1 独立行政法人産業技術総合研究所内

【氏名】 高橋 正好

【特許出願人】
【識別番号】 301021533
【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【特許出願人】
【識別番号】 503357735
【氏名又は名称】 株式会社 R E O 研究所

【代理人】
【識別番号】 100078776
【弁理士】
【氏名又は名称】 安形 雄三

【選任した代理人】
【識別番号】 100114269
【弁理士】
【氏名又は名称】 五十嵐 貞喜

【選任した代理人】
【識別番号】 100093090
【弁理士】
【氏名又は名称】 北野 進

【選任した代理人】
【識別番号】 100119194
【弁理士】
【氏名又は名称】 石井 明夫

【選任した代理人】
【識別番号】 100128679
【弁理士】
【氏名又は名称】 星 公弘

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010836
【納付金額】 10,500円

【その他】 国以外のすべての者の持分の割合 1/2

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

液体中に含まれる微小気泡に物理的刺激を加えることにより、前記微小気泡を急激に縮小させることを特徴とするナノバブルの製造方法。

【請求項 2】

前記微小気泡を急激に縮小させる過程において、気泡径が50～500nmまで縮小すると前記微小気泡表面の電荷密度が上昇し、静電気的な反発力が生じることによって、前記微小気泡の縮小が停止する請求項1に記載のナノバブルの製造方法。

【請求項 3】

前記微小気泡を急激に縮小させる過程において、気液界面に吸着したイオンと静電気的な引力により、前記界面近傍の前記溶液中に引き寄せられた反対符号を持つ両方のイオンが微小な体積の中に高濃度に濃縮することにより、前記微小気泡周囲を取り囲む殻の働きをし、前記微小気泡内の気体が前記溶液への拡散を阻害することによって安定化している請求項1または2に記載のナノバブルの製造方法。

【請求項 4】

前記気液界面に吸着したイオンは、水素イオンや水酸化物イオンであり、前記界面近傍に引き寄せられたイオンとして溶液中の電解質イオンを利用することによりナノバブルを安定化させる請求項1乃至3のいずれかに記載のナノバブルの製造方法。

【請求項 5】

前記微小気泡を急激に縮小させる過程において、断熱的圧縮によって前記微小気泡内温度が急激に上昇し、前記微小気泡の周囲に超高温度に伴う物理化学的な変化を与えることで安定化させる請求項1乃至4のいずれかに記載のナノバブルの製造方法。

【請求項 6】

前記物理的刺激は、放電発生装置を用いて前記微小気泡に放電することである請求項1乃至5のいずれかに記載のナノバブルの製造方法。

【請求項 7】

前記物理的刺激は、超音波発信装置を用いて前記微小気泡に超音波照射することである請求項1乃至5のいずれかに記載のナノバブルの製造方法。

【請求項 8】

前記物理的刺激は、前記溶液が入った容器内に取り付けた回転体を作動させることにより前記溶液を流動させ、前記流動時に生じる圧縮、膨張および渦流を利用することである請求項1乃至5のいずれかに記載のナノバブルの製造方法。

【請求項 9】

前記物理的刺激は、前記容器に循環回路を形成した場合において、前記容器内の前記微小気泡が含まれる前記溶液を前記循環回路へ前記微小気泡が浮遊する前記溶液を取り入れた後、前記循環系回路内に備えつけられた单一若しくは多数の孔を持つオリフィス若しくは多孔板を通過させることで圧縮、膨張および渦流を生じさせることである請求項1乃至5のいずれかに記載のナノバブルの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ナノバブルの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、あらゆる技術分野にその有用性が潜在し、特に水に対して特別な機能を生じさせ、その有用性が顕在化したナノバブルの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

直径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の気泡（微小気泡）は、通常の気泡とは異なった性質を持つことが知られており、様々な分野で使用されている。

【0003】

例えば特許文献1では、微小気泡の存在によって、生物の生理活性が促進、かつ新陳代謝機能が高められ、その結果として生物の成長が促進されるといった微小気泡の性質を利用した発明を提案している。

【0004】

近年、微小気泡よりもさらに直径が小さい気泡（直径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、以下、ナノバブルという。）が、工学的にも優れた効果を有すると言われており、注目されている。

【0005】

しかし、ナノバブルを発生させる方法はなく、ナノバブルは微小気泡が自然消滅時、もしくは圧壊時に瞬間にしか存在しないのが現状である。また、界面活性剤や有機物を利用して直径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度、もしくはそれ以下で安定して存在できるナノバブルもあるが、これらは界面活性剤や有機物の強い殻に包まれたものであるため周囲の水とは隔絶された存在であり、ナノバブルとしての生物に対する活性効果や殺菌効果などの機能を有するものではない。

【特許文献1】特開2002-143885号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上述したような実情に鑑みてなされたものであり、ナノバブルの製造方法であって、長期間溶液中に存在し、生物に対する活性効果や殺菌効果等の機能を溶液中に与え続けるナノバブルを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の上記目的は、液体中に含まれる微小気泡に物理的刺激を加えることにより、前記微小気泡を急激に縮小させることによって達成される。

【0008】

また、本発明の上記目的は、前記微小気泡を急激に縮小させる過程において、前記微小気泡の気泡径が $50\sim 500\text{ nm}$ まで縮小すると、前記微小気泡表面の電荷密度が上昇し、静電気的な反発力を生じることによって、前記微小気泡の縮小が停止することによって、或いは前記微小気泡を急激に縮小させる過程において、気液界面に吸着したイオンと静電気的な引力により、前記界面近傍の前記溶液中に引き寄せられた反対符号を持つ両方のイオンが微小な体積の中に高濃度に濃縮することにより、前記微小気泡周囲を取り囲む殻の働きをし、前記微小気泡内の気体が前記溶液への拡散を阻害することによって安定化していることによって、或いは前記気液界面に吸着したイオンは、水素イオンや水酸化物イオンであり、前記界面近傍に引き寄せられたイオンとして溶液中の電解質イオンを利用するこによりナノバブルを安定化させることによって、或いは前記微小気泡を急激に縮小させる過程において、断熱的圧縮によって前記微小気泡内温度が急激に上昇し、前記微小気泡の周囲に超高温度に伴う物理化学的な変化を与えることで安定化させることによって、より効果的に達成される。

【0009】

さらに、本発明の上記目的は、前記物理的刺激は、放電発生装置を用いて前記微小気泡に放電することによって、或いは前記物理的刺激は、超音波発信装置を用いて前記微小気泡に超音波照射することによって、或いは前記物理的刺激は、前記溶液が入った容器内に取り付けた回転体を作動させることにより前記溶液を流動させ、前記流動時に生じる圧縮、膨張および渦流を利用することであることによって、或いは前記物理的刺激は、前記容器に循環回路を形成した場合において、前記容器内の前記微小気泡が含まれる前記溶液を前記循環回路へ前記微小気泡が含まれる前記溶液を取り入れた後、前記循環系回路内に備えつけられた单一若しくは多数の孔を持つオリフィス若しくは多孔板を通過させることで圧縮、膨張および渦流を生じさせることであることによって、より効果的に達成される。

【発明の効果】

【0010】

本発明のナノバブルの製造方法によれば、溶液中において気泡径が 50 ~ 500 nm の大きさのナノバブルを製造し、1 月以上に渡って安定して存在させることができた。また、ナノバブルを含む溶液は、ナノバブル中に含まれる気体の性質に依存して、生物に対しての生理的な活性効果、細菌やウイルスなどの微生物の殺傷効果や増殖抑制効果、有機物もしくは無機物との化学的な反応作用を持つことが可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、ナノバブルの性質及び製造方法について詳細に説明する。なお、説明の便宜上、水溶液の場合について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0012】

本発明に係るナノバブルの製造方法により製造されたナノバブルは、図 1 の粒径分布が示すように気泡径が 50 ~ 500 nm の大きさの粒子径を持っている。本発明に係るナノバブルの製造方法により製造されたナノバブルは、1 月以上の長期に渡って水溶液中に存在し続ける。ナノバブルを含む水溶液の保存方法は、特に限定されるものではなく、通常の容器に入れて保存しても、1 月以上ナノバブルが消滅することはない。

【0013】

微小気泡の物理的性質として、図 2 に示すように、水溶液中の微小気泡は水溶液の pH に依存して表面電位を持っている。これは気液界面における水の水素結合ネットワークが、その構成因子として水素イオンや水酸化物イオンをより多く必要とするためである。この電荷は周囲の水に対して平衡条件を保っているため、気泡径に関係なく一定の値である。また、表面での帶電により静電気力が作用するため、反対符号の電荷を持つイオンを気液界面近傍に引き寄せている。

【0014】

微小気泡の電荷は平衡を保っているが、この微小気泡を短時間のうちに縮小させた場合には、電荷の濃縮が起こる。図 3 は、10 秒間に気泡径を 25 μm から 5 μm 程度まで縮小させたときの表面電荷の変化であるが、本来の平衡条件からズレを生じて電荷の濃縮を示している。この縮小速度をさらに速めて、なおかつ気泡径をさらに小さくした場合には単位面積当たりの電荷量は気泡径の二乗に逆比例して増加する。

【0015】

微小気泡は気液界面に取り囲まれた存在であるため、表面張力の影響を受けて微小気泡の内部は自己加圧されている。環境圧に対する微小気泡内部の圧力上昇は理論的に Young-Laplace の式により推測される。

(数 1)

$$\Delta P = 4 \sigma / D$$

ここで ΔP は圧力上昇の程度であり、 σ は表面張力、 D は気泡直径である。室温での蒸留水の場合、直径 10 μm の微小気泡では約 0.3 気圧、直径 1 μm では、約 3 気圧の圧力上昇となる。自己加圧された微小気泡内部の気体はヘンリーの法則に従って水に溶解する。そのため気泡径が徐々に縮小していく、また気泡径の縮小に伴って内部の圧力が増加するため、気泡径の縮小速度は加速される。この結果、直径が 1 μm 以下の気泡はほぼ瞬

時に完全溶解される。すなわちナノバブルは極めて瞬間的しか存在しないこととなる。

【0016】

これに対して、本発明に係るナノバブルの製造方法においては、直径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の微小気泡を物理的な刺激によって急速に縮小させる。微小気泡が含まれる水溶液中の電気伝導度が $300 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以上となるように鉄、マンガン、カルシウム、ナトリウム、マグネシウムイオン、その他ミネラル類のイオン等の電解質を混入させると、これらの静電気的な反発力により気泡の縮小を阻害する。この静電気的な反発力とは、球形をした微小気泡において縮小に伴い球の曲率が増加することにより、球の反対面に存在する同符号のイオン同士に作用する静電気力のことである。縮小した微小気泡は加圧されているため、微小気泡が縮小するほど、より縮小しようとする傾向が強まるが、気泡径が 500 nm よりも小さくなるとこの静電気的な反発力が顕在化してきて、気泡の縮小が停止する。

【0017】

水溶液中に電気伝導度が $3 \text{ mS}/\text{cm}$ 以上になるように鉄、マンガン、カルシウム、ナトリウム、マグネシウムイオン、ミネラル類のイオン等の電解質を混入させると、この静電気的な反発力が十分に強く働き、気泡は縮小する力と反発力のバランスを取って安定化する。この安定化したときの気泡径（ナノバブルの気泡径）は電解質イオンの濃度や種類により異なるが、図1に示すように、 $50 \sim 500 \text{ nm}$ の大きさである。

【0018】

ナノバブルの特徴は、気体を内部に加圧された状態で維持しているのみでなく、濃縮した表面電荷により極めて強い電場を形成していることである。この強い電場は、気泡内部の気体や周囲の水溶液に強力な影響を与える力を持っており、生理的な活性効果や殺菌効果、化学的な反応性等を有するようになる。

【0019】

ナノバブルが安定して存在しているメカニズムを図4に示す。ナノバブルの場合、気液界面に極めて高濃度の電荷が濃縮しているため、球の反対側同士の電荷間に働く静電気的な反発力により球（気泡）が収縮することを妨げている。また、濃縮した高電場の作用により鉄等の電解質イオンを主体とした無機質の殻を気泡周囲に形成し、これが内部の気体の散逸を防止している。この殻は界面活性剤や有機物の殻とは異なるため、細菌等の他の物質とナノバブルが接触した時に生じる気泡周囲の電荷の逸脱により、殻自体が簡単に崩壊する。殻が崩壊したときには、内部に含まれる気体は簡単に水溶液中に放出される。

【0020】

図5は放電装置を用いてナノバブルを製造する装置の側面図である。

【0021】

微小気泡発生装置3は取水口31によって容器1内の水溶液を取り込み、微小気泡発生装置3内に微小気泡を製造するための気体を注入する注入口（図示せず）から気体が注入され、取水口31によって取り込んだ水溶液と混合させて、微小気泡含有水溶液排出口32から微小気泡発生装置3で製造した微小気泡を容器1内へ送る。これにより容器1内に微小気泡が存在するようになる。容器1内には、陽極21と陰極22があり、陽極21と陰極22は放電発生装置2に接続されている。

【0022】

まず、水溶液の入った容器1内に微小気泡発生装置3を用いて微小気泡を発生させる。

【0023】

次に鉄、マンガン、カルシウムその他ミネラル類の電解質を加えて水溶液の電気伝導度が $3 \text{ mS}/\text{cm}$ 以上になるように電解質を加える。

【0024】

放電発生装置2を用いて、容器1内の微小気泡が含まれる水溶液に水中放電を行う。より効率的にナノバブルを製造させるため、容器1内の微小気泡の濃度が飽和濃度の50%以上に達している場合が好ましい。また、水中放電の電圧は $2000 \sim 3000 \text{ V}$ が好ましい。

【0025】

水中放電に伴う衝撃波の刺激（物理的刺激）により、水中の微小気泡は急速に縮小され、ナノレベルの気泡となる。この時に気泡周囲に存在しているイオン類は、縮小速度が急速なため、周囲の水中に逸脱する時間が無く、気泡の縮小に伴って急速に濃縮する。濃縮されたイオン類は気泡周囲に極めて強い高電場を形成する。この高電場の存在のもとで気液界面に存在する水素イオンや水酸化物イオンは気泡周囲に存在する反対符号を持つ電解質イオンと結合関係を持ち、気泡周囲に無機質の殻を形成する。この殻は気泡内の気体の水溶液中への自然溶解を阻止するため、ナノバブルは溶解することなく安定的に水溶液中に浮遊できる。なお、ナノバブルは50～500nm程度の極めて微小な気泡であるため、水中における浮力をほとんど受けることが無く、通常の気泡で認められる水表面での破裂は皆無に近い。

【0026】

超音波を微小気泡に照射することにより、ナノバブルを製造する方法を説明する。なお、放電によるナノバブルの製造方法と重複する個所については説明を省略する。

【0027】

図6は超音波発生装置を用いてナノバブルを製造する装置の側面図である。

【0028】

放電によるナノバブルの製造方法と同様に、微小気泡発生装置3、取水口31および微小気泡含有水溶液排出口32で微小気泡を製造し、微小気泡を容器1内へ送る。容器1内には超音波発生装置4が設置されている。超音波発生装置4の設置場所は特に限定されていないが、効率よくナノバブルを製造するには取水口31と微小気泡含有水溶液排出口32の間に超音波発生装置4を設置することが好ましい。

【0029】

まず、電解質イオンを含んだ水の入った容器1内に微小気泡発生装置3を用いて微小気泡を発生させる。

【0030】

次に、超音波発生装置4を用いて、超音波を容器1内の微小気泡が含まれる水溶液に照射する。より効率的にナノバブルを製造させるため、容器1内の微小気泡の濃度が飽和濃度の50%以上に達している場合が好ましい。超音波の発信周波数は20kHz～1MHzが好ましく、超音波の照射は30秒間隔で発振と停止を繰り返すことが好ましいが、連続に照射してもよい。

【0031】

次に、渦流を起こすことにより、ナノバブルを製造する方法について説明する。なお、放電によるナノバブルを製造する方法及び超音波照射によるナノバブルを製造する方法と重複する個所については説明を省略する。

【0032】

図7はナノバブルを製造するために圧縮、膨張および渦流を用いた場合の装置の側面図である。放電によるナノバブルの製造方法および超音波照射によるナノバブルの製造方法と同様に、微小気泡発生装置3、取水口31および微小気泡含有水溶液排出口32で微小気泡を製造し、微小気泡を容器1内へ送る。容器1には容器1内の微小気泡が含まれる水溶液を部分循環させるための循環ポンプ5が接続されており、循環ポンプ5が設置されている配管（循環配管）内には多数の孔を持つオリフィス（多孔板）6が接続され、容器1と連結している。容器1内の微小気泡が含まれる水溶液は循環ポンプ5により循環配管内を流动させられ、オリフィス（多孔板）6を通過することで圧縮、膨張および渦流を生じさせる。

【0033】

まず、電荷質イオンを含んだ水の入った容器1内に微小気泡発生装置3を用いて微小気泡を発生させる。

【0034】

次に、この微小気泡が含まれる水溶液を部分循環させるため、循環ポンプ5を作動させる。この循環ポンプ5により微小気泡が含まれる水溶液が押し出され、オリフィス（多孔

板) 6 を通過前及び通過後の配管内で圧縮、膨張及び渦流が発生する。通過時の微小気泡の圧縮や膨張により、および配管内で発生した渦流により電荷を持った微小気泡が渦電流を発生させることにより微小気泡は急激に縮小されナノバブルとして安定化する。なお、循環ポンプ 5 とオリフィス（多孔板）6 の流路における順序は逆でもよい。

【0035】

オリフィス（多孔板）6 は図 6 では単一であるが、複数設置してもよく、循環ポンプ 5 は必要に応じて省略してもよい。その場合、微小気泡発生装置 2 の水溶液に対する駆動力や高低差による水溶液の流動などを利用することも可能である。

【0036】

また、図 8 に示すように、容器 1 内に渦流を発生させるための回転体 7 を取り付けることによってもナノバブルを製造することができる。回転体 7 を 500～10000 rpm で回転させることにより、効率よく渦流を容器 1 内で発生させることができる。

【0037】

以上、本発明に係るナノバブルの製造方法について、水溶液の場合について説明したが、アルコール等の溶液を用いてもよい。

【0038】

また、微小気泡を製造するための気体を酸素、オゾン等にすることにより、より効果的に生物に対しての生理的な活性効果、細菌やウイルス等の微生物の殺傷効果や増殖抑制効果等を向上させることができる。

【実施例】

【0039】

図 7 に示されているように容器 1 内に電解質イオンを含む水を 10 L 入れ、微小気泡発生装置 3 により微小気泡を製造し、容器 1 内の水を微小気泡が含まれる水溶液とした。容器 1 内の微小気泡の濃度が飽和値の 50 % 以上になるように、微小気泡を連続的に発生させた。

【0040】

次に容器 1 内の微小気泡が含まれる水溶液を部分循環させ、微小気泡が含まれる水溶液の一部を循環ポンプ 3 がある循環配管内へと導入させた。微小気泡が含まれる水溶液は循環ポンプ 5 に導入され、0.3 MPa の圧力でオリフィス（多孔板）6 へと送り、渦流を発生させ微小気泡をナノバブル化させた。

【0041】

作動を 1 時間実行し、十分な量のナノバブルを発生させた後、全体の装置を停止した。停止後 1 週間経過した時点で容器 1 内に浮遊しているナノバブルを動的光散乱光度計により測定したところ、中心粒径が約 140 nm（標準偏差約 30 nm）のナノバブルを安定的に存在させていることを確認した。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図 1】本発明に係るナノバブルの製造方法によって製造されたナノバブルの粒径頻度分布である（平均分布は約 140 nm で標準偏差は約 30 nm である）。

【図 2】微小気泡の表面電位と水溶液の pH の関係を表わした図である。

【図 3】微小気泡の縮小に伴うゼータ電位の上昇を表わした図である。

【図 4】ナノバブルが安定して存在しているメカニズムを表わした模式図である。

【図 5】放電装置を用いてナノバブルを製造する装置の側面図である。

【図 6】超音波発生装置を用いてナノバブルを製造する装置の側面図である。

【図 7】渦流を起してナノバブルを製造する装置の側面図である。

【図 8】回転体で渦流を起してナノバブルを製造する装置の側面図である。

【符号の説明】

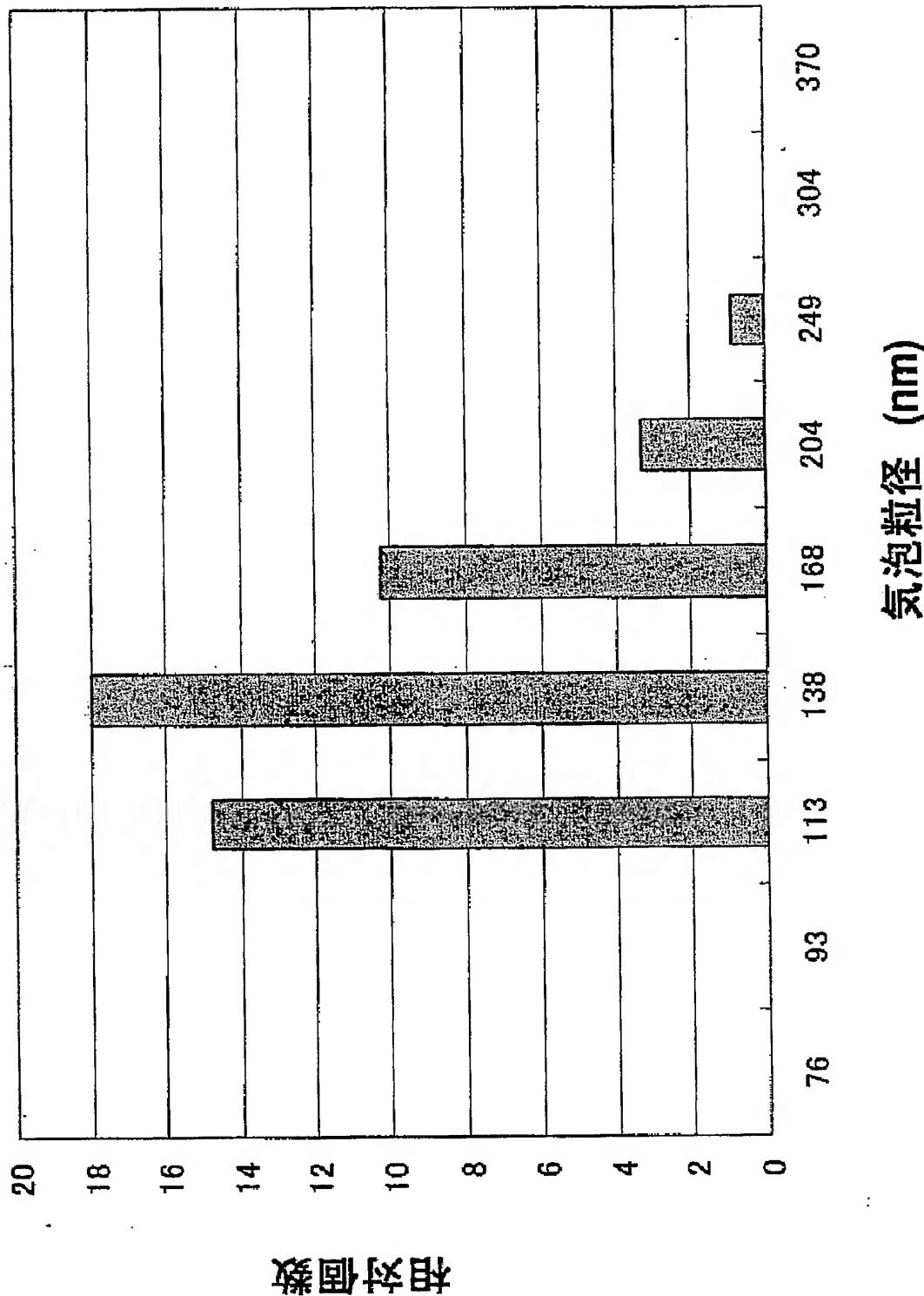
【0043】

1 容器

2 放電発生装置

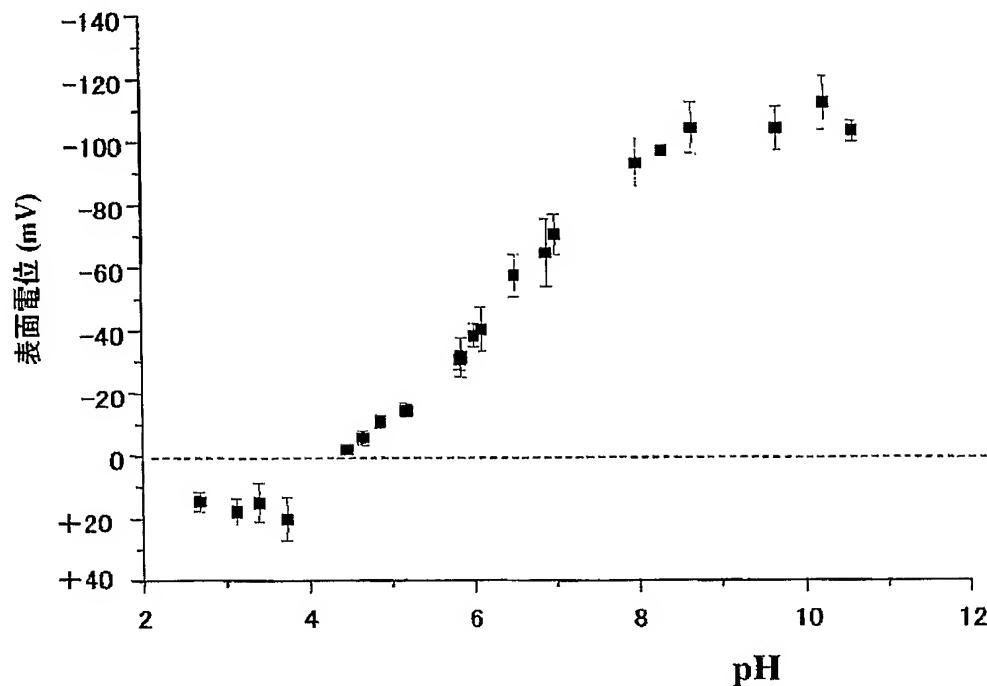
- 2 1 陽極
- 2 2 陰極
- 3 微小気泡発生装置
- 3 1 取水口
- 3 2 微小気泡含有水溶液排出口
- 4 超音波発生装置
- 5 循環ポンプ
- 6 オリフィス（多孔板）
- 7 回転体

【書類名】 図面
【図 1】

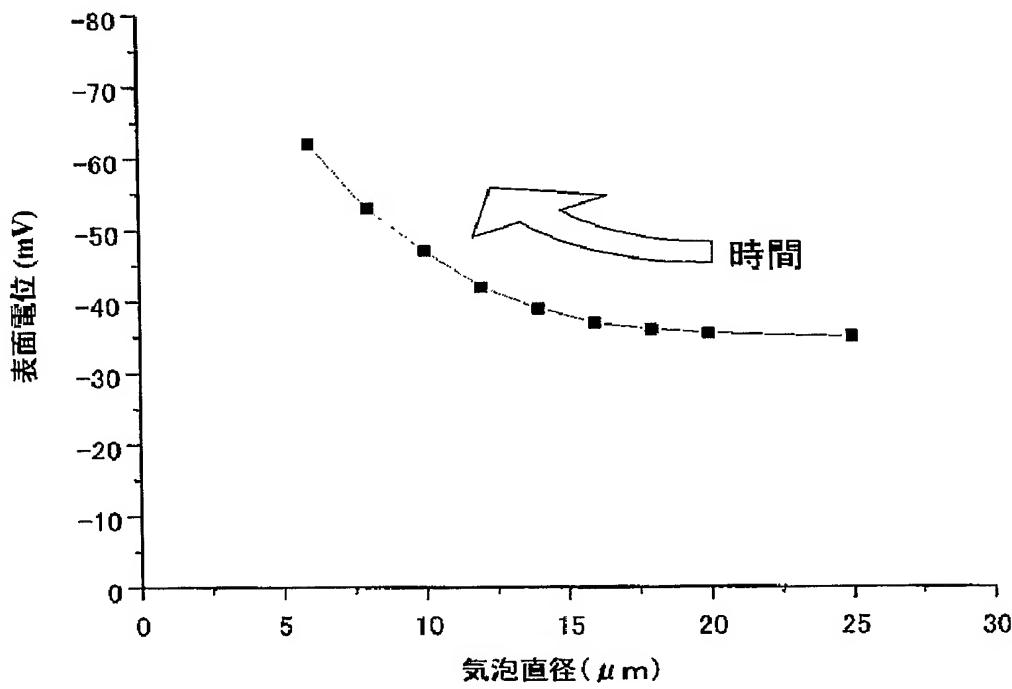


図面

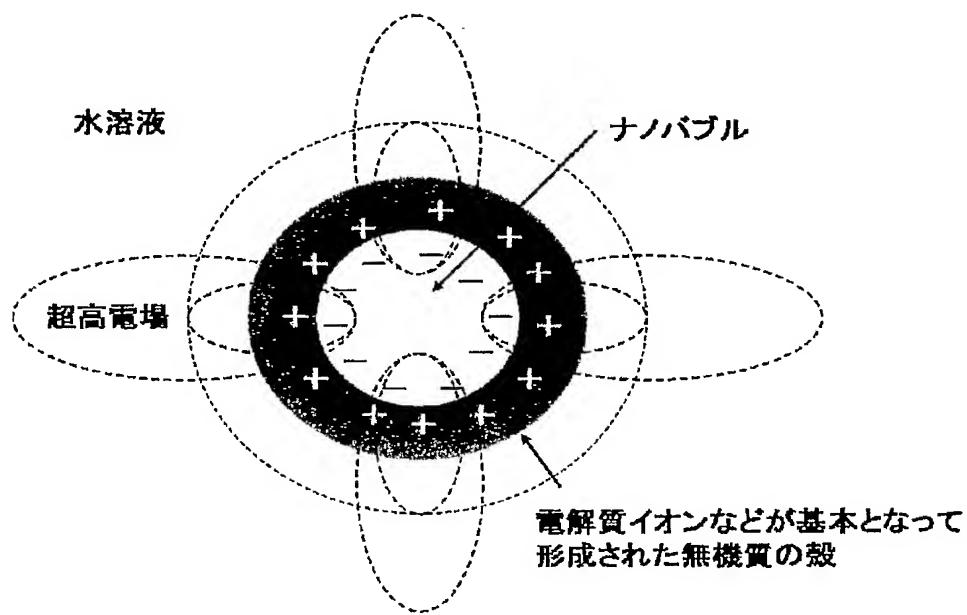
【図2】



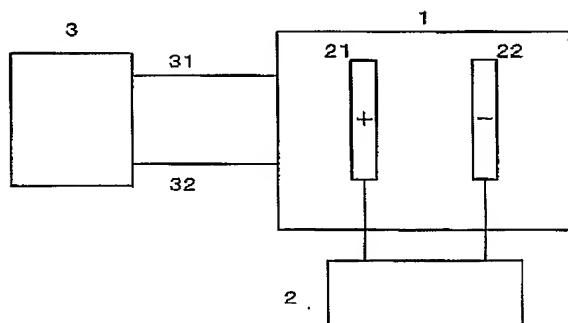
【図3】



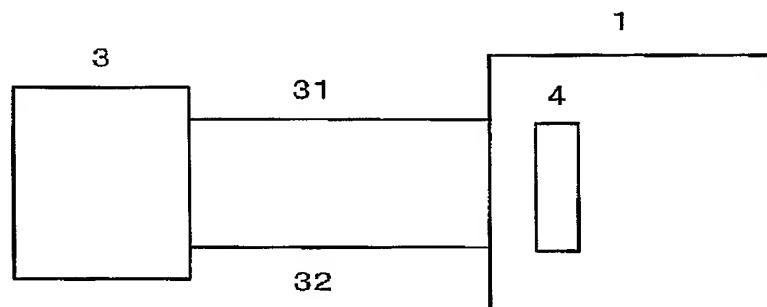
【図4】



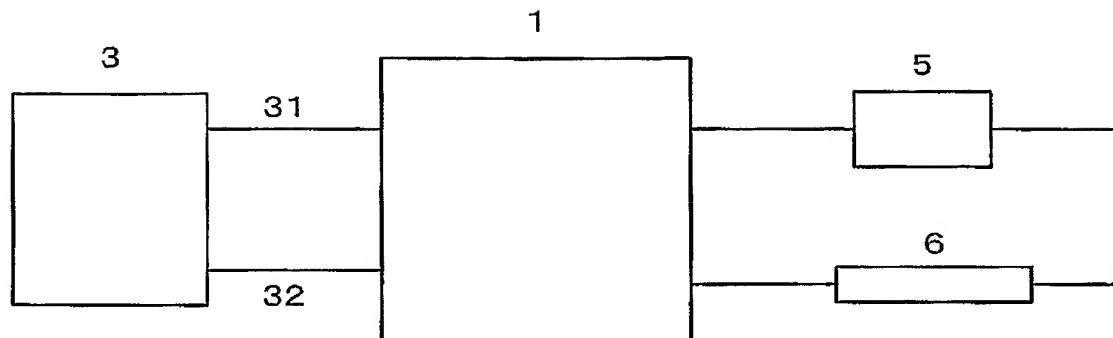
【図5】



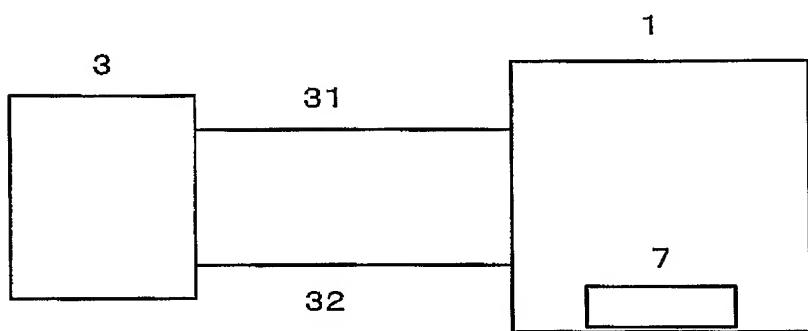
【図6】



【図7】



【図8】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】本発明は、あらゆる技術分野にその有用性が潜在し、特に水に対して特別な機能を生じさせ、その有用性が顕在化したナノバブルの製造方法に関するものである。

【解決手段】液体中に含まれる微小気泡に物理的刺激を加えることにより、前記微小気泡を急激に縮小させることを特徴とするナノバブルの製造方法。

【選択図】図4

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-062044
受付番号	50400366938
書類名	特許願
担当官	森谷 俊彦 7597
作成日	平成16年 4月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 3月 5日
-------	-------------

特願 2004-062044

出願人履歴情報

識別番号 [301021533]

1. 変更年月日 2001年 4月 2日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区霞が関 1-3-1
氏名 独立行政法人産業技術総合研究所

特願 2004-062044

出願人履歴情報

識別番号 [503357735]

1. 変更年月日 2003年 9月30日

[変更理由] 新規登録

住所 宮城県桃生郡矢本町大曲字下台 128-152
氏名 株式会社 R E O 研究所